

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-260235
(43)Date of publication of application : 25.09.2001

(51)Int.Cl. B29C 65/48
B05D 3/10
B05D 7/24
C09J 5/02
C09J123/28
C09J123/34
C09J201/00
// B29K621:00
B29L 9:00

(21)Application number : 2000-080297 (71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE
(22)Date of filing : 22.03.2000 (72)Inventor : SUGA KAZUO

(54) RUBBER AND METAL BONDING METHOD AND STRUCTURE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber and metal bonding method for manufacturing a product excellent in rustproof properties, adhesiveness, shearing strain resistance under high load and long-term aging resistance, a metal material surface treated structure excellent in adhesiveness and corrosion resistance, a rubber/ metal bonding structure and a rubber/metal bonded structure excellent in durability and aging resistance obtained by the rubber and metal bonding method.

SOLUTION: An acidic surface treatment agent is brought into contact with the surface of a metal material to form a coating layer on the surface of the metal material and, after the coating layer is partially or wholly peeled, a resin composition containing a silane coupling agent is applied to the surface of the metal material to be dried and, next, an aqueous adhesive primer for rubber/metal is applied to the coated metal material to be dried. Thereafter, a rubber material is bonded to the coated metal material while vulcanized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-260235

(P2001-260235A)

(43)公開日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
B 29 C 65/48		B 29 C 65/48	4 D 0 7 5
B 05 D 3/10		B 05 D 3/10	H 4 F 2 1 1
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 P 4 J 0 4 0
C 09 J 5/02		C 09 J 5/02	
123/28		123/28	

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-80297(P2000-80297)

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(22)出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(72)発明者 菅 和生

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴムと金属との接着方法、および、これを用いた構造体

(57)【要約】

【課題】防錆性、接着性、高荷重下での耐せん断歪性、長期の耐老化性に優れる、ゴムと金属との接着方法；接着性、耐食性とに優れる、金属材料表面処理構造体とゴム／金属接着用構造体；および、ゴムと金属との接着方法により得られる、耐久性、耐老化性に優れるゴム／金属接着構造体；の提供。

【解決手段】金属材料の表面に、酸性表面処理剤を接触させ、金属材料の表面上に被覆層を形成し、ついで、被覆層の一部もしくは全部を剥離した後、シランカップリング剤を含有する樹脂組成物を塗布、乾燥し、次に、ゴム／金属用水性接着剤プライマー、ついで、ゴム／金属用水性接着剤を、塗布、乾燥した後に、ゴム材料を加硫接着するゴムと金属との接着方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属材料の表面に、酸性表面処理剤を接触させ、金属材料の表面上に被覆層を形成し、ついで、被覆層の一部もしくは全部を剥離した後、シランカップリング剤を含有する樹脂組成物を塗布、乾燥し、次に、ゴム／金属用水性接着剤プライマー、ついで、ゴム／金属用水性接着剤を、塗布、乾燥した後に、ゴム材料を加硫接着するゴムと金属との接着方法。

【請求項2】前記酸性表面処理剤が、金属イオンと酸とを含有する請求項1に記載のゴムと金属との接着方法。

【請求項3】前記金属イオンが、マンガン、コバルト、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、鉄、チタン、アルミニウム、および、ジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンであり、前記酸が、リン酸および酢酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸である、請求項2に記載のゴムと金属との接着方法。

【請求項4】前記シランカップリング剤が、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、および、メタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個の反応性官能基を有する化合物の1種以上よりも1種の樹脂組成物が、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、および、ポリウレタン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有する、請求項1～3のいずれかに記載のゴムと金属との接着方法。

【請求項5】前記ゴム／金属用水性接着剤プライマーが、スチレンーブタジエンゴム、加硫剤、および熱硬化性樹脂を含有し、前記ゴム／金属用水性接着剤が、ハログン化ポリオレフィン、加硫剤、および熱硬化性樹脂を含有する、請求項1～4のいずれかに記載のゴムと金属との接着方法。

【請求項6】前記ハログン化ポリオレフィンが、クロロスルホン化ポリエチレンであり、前記ゴム／金属用水性接着剤に含有される加硫剤がキノンジオキシム化合物である請求項5に記載のゴムと金属との接着方法。

【請求項7】金属材料の表面に、該表面と酸性表面処理剤とを接触させて形成される被覆層の一部もしくは全部を剥離して得られる表面処理層と、その上に形成される、シランカップリング剤を含有する樹脂組成物よりなる樹脂コート層とを有する、金属材料表面処理構造体。

【請求項8】前記酸性表面処理剤が、金属イオンと酸とを含有する請求項7に記載の金属材料表面処理構造体。

【請求項9】前記金属イオンが、マンガン、コバルト、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、鉄、チタン、アルミニウム、および、ジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンであり、前記酸が、リン酸および酢酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸である、請求項7または8に記載の金属材料表面処理構造体。

【請求項10】前記シランカップリング剤が、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、

および、メタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個の反応性官能基を有する化合物の1種以上よりなり、前記樹脂組成物が、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、および、ポリウレタン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有する、請求項7～9のいずれかに記載の金属材料表面処理構造体。

【請求項11】請求項7～10のいずれかに記載の金属材料表面処理構造体の樹脂コート層表面に、ゴム／金属用水性接着剤プライマーよりなるプライマー層と、その上に形成されるゴム／金属用水性接着剤よりなる接着剤層とを有する、ゴム／金属接着用構造体。

【請求項12】前記ゴム／金属用水性接着剤プライマーが、スチレンーブタジエンゴム、加硫剤、および熱硬化性樹脂を含有し、前記ゴム／金属用水性接着剤が、ハログン化ポリオレフィン、加硫剤、および熱硬化性樹脂を含有する、請求項11に記載のゴム／金属接着用構造体。

【請求項13】前記ハログン化ポリオレフィンが、クロロスルホン化ポリエチレンであり、前記ゴム／金属用水性接着剤に含有される加硫剤がキノンジオキシム化合物である請求項12に記載のゴム／金属接着用構造体。

【請求項14】請求項11～13のいずれかに記載のゴム／金属接着用構造体の接着剤層表面に、ゴム材料によるゴム層を加硫接着してなるゴム／金属接着構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴムと金属との接着方法、さらに、接着性、耐食性とに優れる金属材料表面処理構造体、ゴム／金属接着用構造体、および、耐久性、耐老化性に優れるゴム／金属接着構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、加硫条件下でゴムと金属とを接着させる接着剤として、有機溶剤型接着剤が知られている。しかし有機溶剤が、環境汚染の原因となり、有毒性、可燃性を有することから、低VOC（揮発有機溶剂量）対策として、有機溶剤型接着剤の水性接着剤への転換が行われている。ゴムと金属の接着用の水性接着剤としては、特開平1-20281号公報に、クロロスルホン化ポリエチレン等の有機高分子の皮膜形成物質、芳香族ポリニトロソ化合物、補活性剤を含有する水性ディスページョンからなる接着剤が開示されている。また、特開平2-1793号公報には、ラテックス、芳香族ニトロソ化合物、および、ポリマレイミド化合物の混合物からなる接着組成物が開示されている。

【0003】しかし、金属に水性接着剤を用いると、金属が腐食しやすく、錆びやすいという問題がある。金属材料の中で、鉄鋼板は、加工を行う場合に、鉄鋼板表面を脱脂処理をしてから、表面の汚れ、錆び等を除去するために、通常、blast処理を施す。blast処理された鉄鋼板表面は活性化されているため、特に吸水しやす

く、錫びやすい。このため、鉄鋼板に水性接着剤を使用するのは困難である。

【0004】一方、鉄鋼板等の金属材料は、使用前の前処理として、金属表面を清浄化（除錫、脱脂）した後、通常、表面処理皮膜生成工程が行われる。この処理では、対象とする金属により適性な皮膜が選択され、例えば鉄では、リン酸亜鉛、リン酸鉄などのリン酸塩皮膜が用いられる。リン酸亜鉛による表面処理は、鉄板上に塗装される塗膜との密着性と鉄板の防錫性の両機能を目的として行われる。リン酸亜鉛による表面処理としては、例えば、特開平8-302477号公報に、亜鉛イオン、リン酸イオンを含む水溶液に有機過酸化物からなる化成促進剤を含む金属材料用リン酸亜鉛系化成処理液および該処理液を用いた処理方法が開示されている。

【0005】しかし、鉄鋼板表面にリン酸塩皮膜があると、鉄鋼板とリン酸塩皮膜との接着力や、リン酸塩皮膜自身の強度が、高荷重下でのせん断力に耐え得ない場合がある。そのため、例えば、鉄鋼板上にリン酸塩皮膜を形成し、さらに接着剤を塗布してゴムを加硫接着したゴムと金属との接着構造体（例えば、ゴムと金属板との積層体からなる免震支承体）では、高荷重下でせん断歪をかけた場合、ゴムの部分でのせん断破壊（ゴム材破）となる高接着性が得られず、リン酸塩皮膜が破壊されて、接着剤とリン酸塩皮膜との間、鉄鋼板とリン酸塩皮膜との間で剥離が起こってしまう。従って、このようなゴムと金属の接着構造体では、例えば、10 MPa以上の高荷重下でのせん断破壊に耐えられない。また、長期の耐老化性が低い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、防錫性、接着性、高荷重下での耐せん断歪性、長期の耐老化性に優れる、ゴムと金属との接着方法；接着性、耐食性とに優れる、金属材料表面処理構造体とゴム／金属接着用構造体；および、ゴムと金属との接着方法により得られる、耐久性、耐老化性に優れるゴム／金属接着構造体；を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、金属材料の表面に、酸性表面処理剤を接触させ、金属材料の表面上に被覆層を形成し、ついで、被覆層の一部もしくは全部を剥離した後、シランカップリング剤を含有する樹脂組成物を塗布、乾燥し、次に、ゴム／金属用水性接着剤プライマー、ついで、ゴム／金属用水性接着剤を、塗布、乾燥した後に、ゴム材料を加硫接着するゴムと金属との接着方法を提供する。

【0008】また、本発明は、金属材料の表面に、該表面と酸性表面処理剤とを接触させて形成される被覆層の一部もしくは全部を剥離して得られる表面処理層と、その上に形成されるシランカップリング剤を含有する樹脂組成物よりなる樹脂コート層とを有する、金属材料表面

処理構造体を提供する。

【0009】さらに、本発明は、上記金属材料表面処理構造体の樹脂コート層表面に、ゴム／金属用水性接着剤プライマーよりなるプライマー層と、その上に形成されるゴム／金属用水性接着剤よりなる接着剤層とを有する、ゴム／金属接着用構造体を提供する。

【0010】また、本発明は、上記ゴム／金属接着用構造体の接着剤層表面に、ゴム材料よりなるゴム層を加硫接着してなるゴム／金属接着構造体を提供する。

10 【0011】前記酸性表面処理剤が、金属イオンと酸とを含有するのが好ましい。前記金属イオンが、マンガン、コバルト、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、鉄、チタン、アルミニウム、および、ジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンであり、前記酸が、リン酸および酢酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸であるのが好ましい。

【0012】前記シランカップリング剤が、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、および、メタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個の反応性官能基を有する化合物の1種以上よりも、前記樹脂組成物が、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、および、ポリウレタン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有するのが好ましい。

20 【0013】前記ゴム／金属用水性接着剤プライマーが、スチレンーブタジエンゴム、加硫剤、および熱硬化性樹脂を含有し、前記ゴム／金属用水性接着剤が、ハロゲン化ポリオレフィン、加硫剤、および熱硬化性樹脂を含有するのが好ましい。前記ハロゲン化ポリオレフィンが、クロロスルホン化ポリエチレンであり、前記ゴム／金属用水性接着剤に含有される加硫剤がキノンジオキシム化合物であるのが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明のゴムと金属との接着方法（以下、本発明の接着方法という）は、次の工程からなる。

①金属材料の表面に、酸性表面処理剤を接触させ、金属材料の表面上に被覆層を形成する工程（以下、工程①ともいう）

40 ②上記①の工程で形成した被覆層の一部もしくは全部を剥離する工程（以下、工程②ともいう）

③上記②の工程で得られた面に、シランカップリング剤を含有する樹脂組成物を塗布し、乾燥する工程（以下、工程③ともいう）

④上記③の工程で得られた面に、ゴム／金属用水性接着剤プライマーを塗布、乾燥させ、ゴム／金属用水性接着剤プライマーが乾燥した後に、ゴム／金属用水性接着剤を塗布し、乾燥させる工程（以下、工程④ともいう）

⑤上記④の工程で得られた面とゴム材料とを加硫接着する工程（以下、工程⑤ともいう）

50 【0015】また、本発明の金属材料表面処理構造体

は、金属材料の表面に、該表面と酸性表面処理剤とを接触させて形成される被覆層の一部もしくは全部を剥離して得られる表面処理層を有し、表面処理層表面に、シリカ・カッピング剤を含有する樹脂組成物よりなる樹脂コート層を有する構造体である。この金属材料表面処理構造体は、金属材料に、工程①～③の処理を行うことにより得ることができる。

【0016】本発明のゴム／金属接着用構造体は、金属材料表面処理構造体の樹脂コート層表面に、ゴム／金属用水性接着剤プライマーよりなるプライマー層を有し、プライマー層表面にゴム／金属用水性接着剤よりなる接着剤層を有する構造体である。本発明のゴム／金属接着用構造体は、金属材料に、工程①～④の処理を行うことで得ることが出来る。

【0017】本発明のゴム／金属接着構造体は、ゴム／金属接着用構造体の接着剤層表面に、ゴム材料よりなるゴム層を有し、ゴム材料を加硫接着してなる構造体である。本発明のゴム／金属接着構造体は、金属材料に、工程①～⑤の処理を行うことにより得ることが出来る。

【0018】本発明の接着方法について、上記工程に従って説明する。本発明の接着方法に用いられる金属材料は、ゴムとの加硫接着するための金属材料であり、例えば、鉄、鋼（ステンレス鋼を含む）、鉛、アルミニウム、銅、黄銅、青銅、モネル金属合金、ニッケル、亜鉛等のような一般的な構造用に用いられる金属からなる金属材料、特に金属板が挙げられる。金属板は、必要に応じて乾性油を塗装してある油面金属板であってもよい。これらの中でも、コスト、成形加工性および取り扱いについての観点から、油面鋼板等の鋼板が好ましい。

【0019】金属材料の表面に、酸性表面処理剤を接触させる前に、金属材料の表面を清浄化してもよい。清浄化の方法としては、公知の方法を利用でき、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリに浸漬して脱脂し水洗し、硫酸、塩酸等に浸漬して酸洗脱錆し水洗する方法が挙げられる。また、金属材料の表面処理がスムースに行われるよう、表面を整え、緻密な被覆層を容易に形成させる目的で、チタン化合物コロイド含有表面調整剤を接触させて表面調整処理をしてもよい。このチタン化合物コロイド含有表面調整剤による表面処理は、鋼板をリン酸亜鉛系処理液で処理する前に行われる一般的なチタンコロイド系処理液による表面調整処理に準じて行えばよい。

【0020】①金属材料の表面に、酸性表面処理剤を接触させ、金属材料の表面上に被覆層を形成する工程
工程①では、好ましくは上述の方法により清浄化され、表面調整された金属材料の表面に酸性表面処理剤を接触させることにより、被覆層を形成する。この被覆層の形成は、好ましくは、酸性表面処理剤に含有される、耐候性、密着性に優れる金属種（以下、防錆金属という）を金属表面に結合させて付与することが目的である。これ

らの防錆金属を金属表面に付与することで、後述の工程により得られる、本発明の金属材料表面処理構造体、および、ゴム／金属接着用構造体が、優れた接着性、耐食性を得ることができ、また、本発明のゴム／金属接着構造体が、優れた耐久性、耐老化性を得ることができる。

【0021】工程①で用いられる酸性表面処理剤は、好ましくは、金属イオンと酸とを含有する。酸性表面処理剤を金属材料表面に塗布すると、金属イオンと酸とから形成される金属塩が結晶となって金属材料表面に沈殿析出し、皮膜、すなわち、被覆層を形成する。被覆層中の防錆金属は、金属材料を構成する金属と金属結合することが可能で、これにより金属材料表面に、酸性表面処理剤に含有される防錆金属が付与される。金属イオンとしては、マンガン、コバルト、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、鉄、チタン、アルミニウム、および、ジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンが好ましい。これらの金属イオンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの防錆金属は、酸化されにくく錆を形成しにくいので、これら10の防錆金属を付与された金属材料表面は、耐食性に優れる。これらの防錆金属の中でも、高耐食性を付与するところから、亜鉛、マンガンが好ましい。酸性表面処理剤に含有される金属イオンの量は、0.05～20g/lが好ましく、0.2～10g/lがより好ましい。この範囲であれば、金属イオンにより接着性、耐食性が優れたものとなるからである。

【0022】酸成分は、リン酸および酢酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。酸性表面処理剤に含有される酸成分の量は、0.1～100g/lが好ましく、0.4～50g/lがより好ましい。この範囲であれば、被覆層が十分量、形成されるからである。

【0023】防錆金属と酸の好ましい組み合わせとしては、亜鉛とリン酸、マンガンとリン酸、亜鉛と酢酸、マンガンと酢酸等が挙げられる。

【0024】酸性表面処理剤は、上記金属イオンと酸以外に、必要に応じて有機過酸化物からなる化成促進剤、界面活性剤等を含有してもよい。化成促進剤の役割は、鉄系金属材料を表面処理する場合に、酸性表面処理液中に溶出する鉄(II)を鉄(III)に酸化することである。鉄(II)が酸性表面処理液中に蓄積されると、酸性表面処理液による金属材料表面の化成処理が阻害されるので、鉄(II)の酸性表面処理液中での蓄積を防止するためである。有機過酸化物としては、例えば、エチルヒドロペルオキシド、イソプロピルヒドロペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド等のように単純なペルオキシ構造を有するもの、過酢酸、モノ過フタル酸等の過カルボン酸のようにペルカルボキシル構造を有するものが挙げられる。

【0025】界面活性剤の役割は、金属材料表面に付着50する汚染物性の除去である。界面活性剤により、グリー

ス、プレス油等の油脂物質、微細金属粒子等の汚染物質を、金属材料表面より除去することが可能である。そのため、酸性表面処理剤に界面活性剤を配合する場合は、金属材料表面を予め清浄化しなくてもよい。界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオニン性界面活性剤、アニオニン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよい。

【0026】酸性表面処理剤の調整方法としては、酸に、上記金属イオンを含む金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩等、さらに必要に応じて化成促進剤、界面活性剤を溶解することによる。得られる酸性表面処理剤は、pH 2.0～4.0が好ましく、pH 2.5～3.5がより好ましい。

【0027】工程①では、上記酸性表面処理剤を金属材料の表面に接触させ、金属材料の表面上に被覆層を形成するが、酸性表面処理剤を金属材料の表面に接触させる方法としては、例えば、浸漬法（ハーフディップ、フルディップ）、スプレー法、塗布法、フラッド法又はこれらの組み合わせにより行う方法が挙げられる。酸性表面処理剤の金属材料表面への接触は、常温～60℃の温度において0.5～5分間施されることが好ましい。金属材料表面上に形成する被覆層の形成量は、好ましくは、0.01～10g/m²である。なお、亜鉛とリン酸からなる酸性表面処理剤による金属材料の表面処理方法については、特開平8-302477号公報記載のリン酸亜鉛系化成処理液を用いた処理方法を用いてもよい。本明細書はこれらの記載を引用して参照することができる。

【0028】②上記①の工程で形成した被覆層の一部もしくは全部を剥離する工程

工程②は、被覆層の一部もしくは全部を剥離して、活性化された金属材料表面を含む表面処理層を形成し、水性接着剤、さらにはゴム材料とのより強固な接着性をえること、および、金属材料表面に金属結合している防錆金属を残し、優れた防錆性と塗膜密着性を得ることを目的としている。ここで、表面処理層とは、被覆層を一部剥離した場合、全部剥離した場合を併せて、被覆層を剥離して得られる層をいう。

【0029】被覆層の一部もしくは全部を剥離する方法としては、例えば、サンドブラスト処理といった物理的処理、あるいは、酸洗といった化学的処理が挙げられる。酸洗としては、硫酸（5～20重量%）に、40～60℃で1～5分浸漬する、あるいは、塩酸（10～25重量%）に、常温で1～5分浸漬する等の方法が挙げられる。

【0030】金属材料表面の被覆層が剥離されて、防錆金属が金属結合で結合しているのみとなっている部分は、金属材料表面に活性点が多く存在し、活性化されている。これに対し、金属材料表面の被覆層が剥離されずに残っている部分は、活性点が少ないので、後に塗布さ

れる水性接着剤やゴムとの接着力が弱い。従って、工程②の剥離工程は、一部剥離よりも、全部剥離の方が好ましい。被覆層の剥離された部分の全表面積に対する割合は、好ましくは、80%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。

【0031】被覆層の剥離された程度は、簡便に目視にて評価することもできる。その方法は、以下のとおりである。被覆層の形成された金属材料を、空気中で500℃程度に加熱して、金属材料表面が変色するか、黒く焦げた物質が表面に残っているか、を見る。被覆層が加熱

10 により変色しないならば、酸化物（金属塩）はほとんど残っていない（ほぼ100%剥離された）と考えよい。従って、このような金属材料表面は、活性化されており、接着性、密着性に優れており好ましいと評価することができる。しかし、被覆層が加熱により変色する、あるいは、表面に黒く焦げた物質が残っているようであれば、金属材料表面に酸化物が多く残っていたことを示しており、このような金属材料表面を用いて、剥離工程以降の処理を行うと、接着性、密着性が十分ではなく好ましくないと評価することができる。

【0032】また、蛍光X線分析を利用すると、定量的に、被覆層の剥離された程度を測定し評価することができる。即ち、蛍光X線を金属材料表面に当て、金属材料表面上の酸素原子および金属材料を構成する金属原子から発生する蛍光X線の強度を測定し、酸素原子と鉄等の金属材料を構成する金属原子との定量分析を行い、酸素原子の金属原子に対する強度比を算出することで剥離の程度を評価することができる。金属材料表面に酸素原子がほとんど存在しなければ、被覆層がほとんど剥離30 されたと考えることができる。一方、酸素原子からの蛍光X線強度が高ければ、被覆層が表面に残っていると考えられる。金属材料表面から検出される酸素原子の量は、10重量%以下が好ましく、検出されないことがより好ましい。

【0033】また、金属材料表面に結合する防錆金属の定量分析も、蛍光X線分析により行うことができる。金属材料表面に結合する防錆金属の量は、0.2～10重量%が好ましく、0.4～5重量%がより好ましい。

【0034】工程①で金属材料表面に形成される被覆層40 中では、金属材料付近で防錆金属が金属材料表面と金属結合しており、結合力が強い。一方、金属結合以外の部分は、酸と金属イオンからなる金属塩（金属酸化物）やその複合体が形成されていると考えられ、金属材料表面との結合力が弱い。従って、被覆層にサンドブラスト処理や酸洗処理を行うと、金属材料表面に金属結合している防錆金属が結合したまま残り、さらに、酸としてリン酸を使用した場合には金属結合したリン原子も残り、その他の部分の一部もしくは全部が除去される。従つて、その他の部分が除去された、活性化された金属材料表面（以下、活性化表面という）とは、金属材料表面

に、マンガン、コバルト、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、鉄、チタン、アルミニウム、または、ジルコニウム等が金属結合している表面である。

【0035】工程①で形成される被覆層の全部を剥離すると、金属材料表面全体にわたって上述の活性化表面を得られる。被覆層の一部を剥離すると、活性化表面に、金属塩（金属酸化物）やその複合体が残存する層が得られる。このようにして、被覆層を一部剥離、もしくは、全部剥離して、上述の表面処理層を得ることが出来る。

【0036】③上記②の工程で得られた面に、シランカップリング剤を含有する樹脂組成物を塗布し、乾燥する工程

この工程の目的は、工程②で得られた面（活性化表面を含む表面処理層）に、樹脂組成物を塗布し、皮膜を形成することにより、活性化表面の防錆処理をすること、特に工程④で塗布するゴム／金属用水性接着剤プライマー（以下、プライマーという）とゴム／金属用水性接着剤（以下、水性接着剤と記す）により錆が発生しやすくなるので、これを防止することと；シランカップリング剤により、金属材料表面と、プライマー、水性接着剤との接着性、工程⑤で加硫接着されるゴム材料との接着性を高めることである。以下、金属材料表面に形成した、樹脂組成物の皮膜を、樹脂コートといふ。

【0037】工程③で使用する樹脂組成物に含有されるシランカップリング剤としては、一般にシランカップリング剤として用いられるものであればよく、特に制限はない。一般に、シランカップリング剤は、 $X Si(C_2H_5)_3-n(O R)_n$ の化学構造式で表される物質で、Xは有機高分子と結合する反応性官能基、Rはメチル基、エチル基、nは2または3である。シランカップリング剤は、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、および、メタクリロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1個の反応性官能基（上記化学構造式中、Xに相当する）を有する化合物の1種以上よりなるのが好ましい。これらの反応性官能基は、ゴムとの結合性に優れる官能基である。これらの反応性官能基は、1種単独でも、2種以上を併用して樹脂組成物に含有されてもよい。

【0038】シランカップリング剤の含有量は、樹脂組成物に対して、0.5～20重量%が好ましく、1～10重量%がより好ましい。この範囲であれば、乾燥後の塗布状態が不均一とならず、また、優れた接着性が得られる。

【0039】上記樹脂組成物に含有される樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、および、ポリウレタン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を

樹脂組成物中に含有するのが好ましい。これらの樹脂を含有することで、樹脂組成物を塗布した金属材料表面の防錆性、樹脂組成物自身の金属材料表面との密着性、工程⑤で加硫接着されるゴム材料との接着性が優れたものとなるからである。樹脂の含有量は、樹脂組成物に対して、80～99重量%が好ましく、90～98重量%がより好ましい。この範囲であれば、優れた防錆性、接着性を得られる。

【0040】樹脂組成物は、シランカップリング剤、樹脂以外に、必要に応じて、その他の添加剤、例えば、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、腐食防止剤等を含有することができる。樹脂組成物の調整方法は特に限定されず、例えば、シランカップリング剤と樹脂とを上述の重量比で混合し、必要に応じてその他の添加剤を添加し、減圧下にて混合ミキサー等の攪拌装置を用いて十分に混練し均一に分散させて組成物とする方法が挙げられる。

【0041】樹脂組成物を工程②で得られた面（表面処理層）に塗布する方法としては、樹脂組成物をかけ塗り、ロールコーティング、スプレー塗布する、等の方法が挙げられる。樹脂組成物を塗布する量は、加熱乾燥後の樹脂組成物の膜厚として、5～50 μm が好ましい。塗布した樹脂組成物を加熱乾燥する温度は、室温～150℃が好ましく、100～140℃で焼き付けるのがより好ましい。

【0042】このようにして、金属材料表面に工程①～③の処理をすることで得られる本発明の金属材料表面処理構造体は、防錆性、水性接着剤との加硫接着性、ゴム材料との加硫接着性に優れる。

【0043】④上記③の工程で得られた上記面に、プライマーを塗布、乾燥させ、その後、ゴム／金属用水性接着剤を塗布、乾燥させる工程

工程④の目的は、工程③で得られた金属材料表面処理構造体とゴム材料との接着性を高めることであり、そのためにはプライマー、水性接着剤を塗布する。本発明の接着方法では、溶剤型接着剤を用いず、水性接着剤を用いるので、環境汚染、有毒性等の問題を持たない。

【0044】プライマーは、金属表面との接着性に優れる水性のプライマーで、金属表面と、水性接着剤との層間接着性を向上させ、さらに金属材料表面に防錆性を付与する。一方、水性接着剤は、ゴム材料との接着性に優れ、プライマーの塗膜とゴム材料との層間接着性を向上させる。

【0045】プライマーは、ラテックスをバインダー成分（皮膜形成物質）とし、さらに加硫剤、皮膜形成補助成分として熱硬化性樹脂とを含有するのが好ましい。ラテックスとしては、具体的には、イソブレンゴムラテックス、ブタジエンゴムラテックス、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレン-ブタジエンゴムラテックス、スチレン-ブタジエン-ビニルピリジンラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラ

テックス、カルボキシ変性アクリロニトリルーブタジエンゴムラテックス、クロロプレンラテックス等が挙げられる。これらの中でも、スチレンーブタジエンゴム（SBR）ラテックスが、接着性に優れる、乾燥してフィルム化する速度が大きい、引っ張り強度、弾性等の物性のバランスが取れることより好ましい。上記ラテックスは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。ラテックスの含有量は、プライマー全重量中、25～60重量%が好ましく、30～50重量%がより好ましい。

【0046】加硫剤としては、ゴムの加硫に用いられる加硫剤を用いることができ、沈降硫黄、コロイド硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド等の有機含硫黄化合物、ジクミルペルオキシド等の有機過酸化物、p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム等が挙げられる。また、ニトロソ化合物、マレイミド化合物を架橋剤として含んでもよい。加硫剤の含有量は、2～35重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。

【0047】熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂の含有量は、5～40重量%が好ましく、10～25重量%がより好ましい。

【0048】プライマーは、上記成分以外に、必要に応じて、その他の添加剤、例えば、可塑剤、重点剤、顔料、界面活性剤、分散剤、潤滑剤、補強剤等を含有してもよい。プライマーは、既知の方法で製造できるが、ボールミル、サンドミル、セラミックビードミル、鋼ビードミル、高速メディアミル、等において配合成分を混合し微粉碎又は振とうすることによって調製することが望ましい。

【0049】プライマーは、吹付け、浸漬、はけ塗り、ロールコーティング等によって、工程③で得られた金属処理組成物の樹脂コートが施されている面に塗布し、その後乾燥させる。塗布量は、乾燥膜厚で、好ましくは約0.0025～0.025mm、より好ましくは約0.005～0.020mmの厚さを形成するのに十分な量塗布する。

【0050】プライマーとしては、特開平2-1793号公報に記載の接着剤組成物を用いることが出来る。本明細書はこれらの記載を引用して参考することができる。プライマーは、市販品を利用することができ、例えば、ロード社製ケムロック8007（SBR系水性接着剤プライマー）等が挙げられる。

【0051】水性接着剤は、ラテックスをバインダー成分（皮膜形成物質）とし、さらに熱硬化性樹脂、加硫剤を含有するのが好ましい。ラテックスとしては、具体的には、極性を有するエチレン型不飽和化合物の重合体および共重合体であって、例えば、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセテート、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合

体、酢酸ビニルと塩化ビニルの塩素化共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸と共にジエン、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、臭素化ポリ（2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン）、 α -クロロアクリロニトリルと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの共重合体、ビニルピリジンと共にジエンの共重合体、ハログン含有ゴムまたはポリクロロブレン、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられる。これらの中でも、

10 クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）が好ましく、塩化ビニル／塩化ビニリデン／アクリル酸共重合体との混合物が特に好ましい。ゴム／金属用水性接着剤B中のラテックスの含有量は、25～60重量%が好ましく、35～50重量%がより好ましい。

【0052】熱硬化性樹脂としては、プライマーに含まれる熱硬化性樹脂と同様のものが例示される。熱硬化性樹脂の含有量は、1～30重量%が好ましく、4～10重量%がより好ましい。

【0053】水性接着剤は、さらに、ラテックスの架橋を向上させる補活性剤、例えば、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルアクリラミド、テトラアリルテレフタルアミド、トリス（1-メチル-2-プロペニル）イソシアヌレート、トリビニルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、フェニレンビスマレイン酸イミド、エチレングリコールジメタクリレート、および、1,3-ブチルグリコールジメタクリレートからなる群より選ばれる化合物を含有してもよい。これらの中でも、フェニレンビスマレイン酸イミドが好ましい。このような補活性剤を含有することにより、接着させるべきゴム材料と金属材料との間の接着強度が高くなる。補活性剤の含有量は、2～30重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。

【0054】加硫剤としては、ゴムの加硫に用いられる加硫剤を用いることができ、沈降硫黄、コロイド硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド等の有機含硫黄化合物、ジクミルペルオキシド等の有機過酸化物、p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム等が挙げられるが、好ましくは2～4個のニトロソ基1個または2個の芳香族環を有する芳香族ポリニトロソ化合物と芳香族ポリニ

40 トロソ化合物に対応するオキシム（キノンジオキシム化合物）が挙げられる。具体的には、m-ジニトロソベンゼン、p-ジニトロソベンゼン、m-ジニトロソナフタレン、p-ジニトロソナフタレン、2,5-ジニトロ-1-p-シメン、2-メチル-1,4-ジニトロソベンゼン、2-メチル-5-クロロ-1,4-ジニトロソベンゼン、2-フルオロ-1,4-ジニトロソベンゼン、2-メトキシ-1,3-ジニトロソベンゼン、5-クロロ-1,4-ジニトロソベンゼン、2-ベンジル-1,4-ジニトロソベンゼン、2-シクロヘキシル-1,4-ジニトロソベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、

ジニトロソベンゼン、ジニトロソナフタレンが好ましく、また、ニトロソ化合物の代わりに、対応するオキシムを加硫促進剤、酸化剤と共に用いてもよく、好ましいオキシムとして、p-ベンゾキノンジオキシム等のキノンジオキシム化合物が挙げられる。加硫剤の含有量は、5～40重量%が好ましく、10～30重量%がより好ましい。

【0055】水性接着剤は、上記成分以外に、接着向上添加剤として、例えば、カーボンブラック、シリカ、アルミニウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉛、ジルコニウム等の各金属の酸化物、ジルコニウム塩、無機酸あるいは有機酸の鉛塩、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、有機ペルオキシド、有機官能性シラン、フェノールホルムアルデヒド樹脂等を含有することができる。接着向上添加剤の含有量は、ラテックス100重量部に対し、0～200重量部が好ましく、20～100重量部がより好ましい。水性接着剤は、さらに必要に応じて、その他の添加剤、例えば、可塑剤、顔料、界面活性剤、分散剤、潤滑剤、補強剤等を含有してもよい。

【0056】水性接着剤は、既知の方法で製造できるが、ボールミル、サンドミル、セラミックビードミル、鋼ビードミル、高速メディアミル、等において配合成分および水を混合し微粉砕又は振とうすることによって調製することが望ましい。

【0057】水性接着剤は、プライマーを完全に乾燥させた上に、プライマーと同様の方法で塗布することができる。水性接着剤の塗布量は、乾燥膜厚で、好ましくは約0.0025～0.025mm、より好ましくは約0.005～0.020mmの厚さを形成するに十分な量塗布する。

【0058】水性接着剤としては、特開平2-20281号公報に記載の接着剤を用いることが出来る。本明細書は、これらの記載を引用して参考することができる。水性接着剤は、市販品を利用することができ、例えば、ロード社製ケムロック8560(CSM系水性接着剤カバーコート)等が挙げられる。

【0059】このようにして、金属材料表面に工程①～④の処理をすることで得られる本発明のゴム／金属接着構造体は、防錆性、水性接着剤との加硫接着性、ゴム材料との加硫接着性に優れる。

【0060】⑤上記④の工程で得られた面にゴム材料を加硫接着する工程

工程④で得られた面(接着剤層)に、ゴム材料を合わせ、加圧加熱下で加硫接着する。ゴム材料に含有されるゴムとしては、例えば、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ネオブレン(登録商標)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴム、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アルキル化クロロスルホン化ポリエチ

レン等を含むオレフィン合成ゴムや、天然ゴムが挙げられる。

【0061】ゴム材料は、ゴムの他に、硫黄、亜鉛華等の加硫剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等の加硫促進剤、ステアリン酸等の加硫助剤、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチル)-p-フェニレンジアミン等の老化防止剤、カーボンブラック等の充填剤等の添加剤を含有することができる。ゴムと上記添加剤とを、公知の方法、装置を用いて混練、適宜成形し、ゴム材料を得る。

【0062】ゴム材料を、工程④で得られた面(接着剤層)に加硫接着する際の圧力、温度は、通常のゴムの加硫接着時の圧力と温度でよく、例えば、圧力は、約2.07～17.24MPaが好ましく、約2～5MPaがより好ましい。加硫時の温度は、約140℃～200℃が好ましく、約150℃～170℃がより好ましい。加圧加熱する時間は、ゴム材料の厚さによって約3～60分間が好ましい。

【0063】このようにして、金属材料表面に工程①～②の処理をすることで得られる本発明のゴム／金属接着構造体は、例えば10MPa以上といった高荷重下での圧縮せん断歪に耐える。これは、本発明のゴム／金属接着構造体を構成する金属材料の表面に活性化表面が形成されており、この表面に接着性、密着性に優れる防錆金属が結合しているため、表面に塗装されるゴム／金属用水性接着剤、さらにゴム材料との接着性に優れるからである。また、本発明のゴム／金属接着構造体は、活性化表面に樹脂コートをしてあるので、水性接着剤を塗布しても、錆が発生しない。そのためゴム／金属接着構造体層間の高い接着性が維持され、長期の老化に耐える。

【0064】本発明の接着方法は、橋梁の支承やビルの基礎免震等に用いられる免震用のゴム支承の製造に好適である。ここで免震用のゴム支承体とは、ゴムシートと鋼板等の硬質板とを交互に積層した積層体である。

【0065】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

(実施例1) アルカリ脱脂、酸洗して水洗した一般構造用圧延鋼板5枚(SS-400、130mm×130mm×2.3mmのものを3枚、130mm×130mm×20mmのものを2枚)を用意し、酸性表面処理剤(リン酸イオンを1g/1、亜鉛イオンを1g/1の濃度で含有)に浸漬し、処理温度43℃、処理時間120秒の条件で、化成処理した。ついで、鋼板表面に形成された皮膜層を、塩酸(20重量%)浴に60℃下で2分間浸漬して、剥離した。その後、速やかに、鋼板表面に樹脂組成物(エポキシ基を有するシランカップリング剤を5重量%、アクリル樹脂を90重量%の割合で含有)を塗布、130℃で焼き付けた。

【0066】ついで、ゴムと接着させる面に、プライマ

一として、ロード社製SBR系水性接着剤プライマー、ケムロック8007(SBRを40重量%、加硫剤を10重量%、フェノール樹脂を30重量%の割合で含有)を塗布乾燥し、ゴム/金属用水性接着剤として、ロード社製CSM系水性接着剤カーボート、ケムロック8560(CSMを40重量%、加硫剤を20重量%、フェノール樹脂を10重量%の割合で含有)を塗布乾燥した。ついで、鋼板の中で厚さ20mmの鋼板2枚を上下端板として、厚さ2.3mmの鋼板3枚と、下記第1表に示す組成の天然ゴム系の未加硫ゴムシート(130mm×130mm×3mmのもの)4枚とを交互に積層し、2MPa、150℃で50分間加硫して、ゴム/金属接着構造体を製造した。得られたゴム/金属接着構造体について、破壊試験を実施し、初期せん断接着力[MPa]、老化せん断接着力[MPa]を測定し、破壊状態を観察した。

【0067】なお、一般構造用圧延鋼板を、マンガンイオン、リン酸イオンを含有する酸性表面処理剤に浸漬し、処理温度43℃、処理時間120秒の条件で、化成処理し、ついで、鋼板表面に形成された皮膜層をサンドブラスト処理で剥離して得られた鋼板の表面を、蛍光X線分析で分析し、酸素原子、マンガン、リンの量を測定したところ、酸素原子は検出されず、鋼板表面にほとんど残っていないことがわかり、また、マンガンイオンの量は0.7重量%、リン原子の量は1.2重量%で、鋼板表面に結合していることがわかった。また、得られた鋼板を、500℃で100分加熱したところ、鋼板は変色せず、剥離物もなかった。

【0068】第1表

天然ゴム	100重量部
カーボン(SAF級)	60重量部
亜鉛華	5.0重量部
硫黄	2.0重量部
ステアリン酸	1.5重量部

*
第2表

	実施例1	比較例1	比較例2	参考例
初期せん断接着力[MPa] 破壊状態	15 ゴム材破	10 一部金属面露出	13 一部金属面露出	16 ゴム材破
老化せん断接着力[MPa] 破壊状態	15 ゴム材破	8 金属面露出 錆あり	10 金属面露出	13 金属処理層 一部剥離

【0074】

【発明の効果】本発明のゴムと金属との接着方法により

*【0069】<初期せん断接着力>加圧10MPa下で、二軸せん断試験機にてせん断破壊し、破壊時の応力[MPa]を測定し、初期せん断接着力とした。

<老化せん断接着力>10MPaの加圧下、80℃、95%RHで4週間放置後、加圧10MPa下で、二軸せん断試験機にてせん断破壊し、破壊時の応力[MPa]を測定し、老化せん断接着力とした。

【0070】(比較例1)プライマーとしてモートン社製CSM系水性接着剤、AP-10(CSMを45重量%

10%、加硫剤を15重量%、フェノール樹脂を30重量%の割合で含有)を塗布し、水性接着剤として、ロード社製CSM系水性接着剤、5101(CSMを45重量%、加硫剤を20重量%、フェノール樹脂を10重量%の割合で含有)を塗布した以外は、実施例1と同様にしてゴム/金属接着構造体を製造し、破壊試験を実施し、初期せん断接着力[MPa]、老化せん断接着力[MPa]を測定し、破壊状態を観察した。

【0071】(比較例2)鋼板表面に形成した皮膜を剥離しなかった以外は、実施例1と同様にしてゴム/金属

20接着構造体を製造し、破壊試験を実施し、初期せん断接着力[MPa]、老化せん断接着力[MPa]を測定し、破壊状態を観察した。比較例2で製造したゴム/金属接着構造体は、酸性表面処理剤により鋼板表面に形成した皮膜(被覆層)が全面に渡って残っており、老化後、圧縮せん断歪をかけたところ、ゴム材破とならず、鋼板表面に形成した皮膜の部分で破壊が起きた。

【0072】(参考例)鋼板表面に形成した皮膜を剥離せず、プライマーの代わりに、ロード社製塩化ゴム系溶剤型接着剤、205を塗布し、水性接着剤の代わりに、

30ロード社製塩化ゴム系溶剤型接着剤、220を塗布した以外は、実施例1と同様にしてゴム/金属接着構造体を製造し、破壊試験を実施し、初期せん断接着力[MPa]、老化せん断接着力[MPa]を測定し、破壊状態を観察した。結果を第2表に示す。

【0073】

接着した金属材料とゴム材料は、高荷重下における圧縮せん断歪に耐え、優れた耐久性、耐老化性を示す。本発

明のゴムと金属との接着方法では、溶剤型接着剤を用いず、水性接着剤を用いるので、環境汚染、有毒性等の問題を持たない。また、本発明の金属材料表面処理構造体は、防錆性に優れ、水性接着剤、ゴム材料との加硫接着性に優れる。本発明のゴム／金属接着用構造物は、防錆

性、ゴム材料との加硫接着性に優れる。本発明のゴム／金属接着構造体は、高荷重下での耐圧縮せん断歪性に優れる。また、防錆性に優れ、ゴム／金属接着構造体の高い接着性が維持され、長期の老化に耐える。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク〇 (参考)
C O 9 J 123/34		C O 9 J 123/34	
201/00		201/00	
// B 2 9 K 621:00		B 2 9 K 621:00	
B 2 9 L 9:00		B 2 9 L 9:00	

F ターム(参考) 4D075 AE03 BB20X CA13 CA47
 DA06 DB01 DC05 DC15 EA06
 EA35 EA41 EB22 EB33 EB38
 EC45
 4F211 AD03 AD05 AD33 AD34 AE07
 TA03 TC01 TD11 TH02 TH22
 TH23 TN44 TN51 TN84 TQ01
 4J040 DA021 DA181 DA191 EB031
 EB032 EB061 EB062 EB131
 EB132 EC001 EC002 HA046
 HB41 HC17 HD09 JA03 JB02
 KA16 LA06 LA07 MA02 MA12
 NA12 PA04 PA07 PA08 PA09
 PA10 PA12 PA13